

**PRODUCTION OF POROUS PHENOLIC RESIN**

Patent Number: JP60001238  
Publication date: 1985-01-07  
Inventor(s): MORIMOTO HIRONARI; others: 02  
Applicant(s): KANEBO KK  
Requested Patent: ☐ JP60001238  
Application Number: JP19830111431 19830620  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08J9/04  
EC Classification:  
Equivalents: JP1485836C, JP63032818B

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To obtain a porous phenolic resin, which has fine open cells and low porosity, by adding a curing catalyst to a mixture soln. consisting of a liquid phenolic resin, a particulate or powdered material and a cell forming material to effect a reaction.

**CONSTITUTION:** A curing catalyst is added to a liquid mixture of a liquid phenolic resin, a particulate or powdered material and a cell forming material to effect a reaction and curing. Preferred particulate or powdered material includes particulate or powdered reactive phenolic resin. When the liquid phenolic resin is used in a quantity of 0.2-14pts.wt. (on a solid basis) based on that of the particulate or powdered material and the combined quantity of the liquid phenolic resin (on a solid basis) and the powder is 30-70w/v% based on the total volume of the charged materials, good results can be obtd. Examples of the cell forming material are starch, modified starch, modified cellulose, surfactant, water-soluble high-molecular material, etc.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭60-1238

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 J 9/04

識別記号  
C F B

庁内整理番号  
6670-4F

④ 公開 昭和60年(1985)1月7日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ フェノール系樹脂多孔体の製造方法

① 特 願 昭58-111431

② 出 願 昭58(1983)6月20日

⑦ 発 明 者 森本裕也  
熊谷市河原町2丁目157番地

⑧ 発 明 者 林政夫  
茨城県猿島郡総和町大字西牛谷

900番51  
② 発 明 者 富田洋司  
茨城県猿島郡総和町駒羽根1392  
番地  
① 出 願 人 鐘紡株式会社  
東京都墨田区墨田5丁目17番4  
号

明 細 書

1. 発明の名称

フェノール系樹脂多孔体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 液状フェノール樹脂、粒状乃至<sup>粉</sup>末状物質及び気孔形成材よりなる混合液に硬化触媒を添加し反応硬化せしめることを特徴とするフェノール系樹脂多孔体の製造方法。

(2) 粒状乃至<sup>粉末状物質</sup>が反応性を有する粉末状フェノール樹脂である特許請求の範囲第(1)項に記載のフェノール系樹脂多孔体の製造方法

(3) 液状フェノール樹脂が固形分量で粒状乃至<sup>粉末状物質</sup>に対しては2～14.0重量部配合されている特許請求の範囲第(1)項乃至第(2)項の何れかに記載のフェノール系樹脂多孔体の製造方法。

(4) 気孔形成材が疎粉変性体、界面活性剤、水溶性高分子又はカルロス変性体であって、硬化触媒によって水に可溶化するものである特許請求の範囲第(1)項乃至第(3)項の何れかに

記載のフェノール系樹脂多孔体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、低気孔率で且つ微細連続気孔を有するフェノール系樹脂多孔体の製造方法に関する。

従来フェノール系多孔体は、液状フェノール樹脂に低沸点液体を混合し、加温して発泡硬化する方法、空気を吹き込んだり、まきこんで発泡させて硬化する方法、金属粉体を練り込み、硬化触媒の酸や塩基で発泡させて硬化する方法、さらし粉等遊離塩素を有する粉体を練り込んで還元化水素で発泡硬化する方法等発泡法により製造されていた。これらの発泡法によるものは気泡が破裂されやすいため気孔径の制御が容易でないうえ均一な気孔を形成し難い。さらに気孔率を低くすることが出来ないため、強度の弱いものしか得られなかった。

さらに又、これら発泡法によるフェノール系多孔体は孤立気泡が多く連続気孔でないため、用途が限定されていた。

また他のフェノール系多孔体に属するものとしては液状フェノール樹脂と珪酸、炭化珪素等の粉体と混練し粉体をフェノール樹脂で結合して多孔体としたものがあるが、これらは気孔径分布を精度よく制御できないことや、気孔率が低い割には強度が低いという欠点を有していた。

本発明者等は既存のフェノール系多孔体にみられる上述の欠点を改善すべく鋭意研究を行なった結果本発明を完成させたものであって、その目的とするところは気孔率が低く且つ微細連続気孔を有するフェノール系多孔体の製造方法を提供することにある。

上述の目的は液状フェノール樹脂、粒状乃至球状粉体及び気孔形成材よりなる混合液に硬化触媒を添加し反応硬化せしめることにより達成される。

本発明に用いる液状フェノール樹脂としては水溶性レゾール樹脂が好適である。

レゾール樹脂は、フェノール類をアルデヒド類と塩基性触媒の存在下で反応させることにより

製造されるところの初期生成物であり、一般にフェノール1モルに対し、1.5〜3.5モルのアルデヒド類をやや過剰のアルカリ触媒の存在下で反応させた初期縮合物を安定な水溶性の状態に保たせることにより、水溶性レゾール樹脂が得られる。

レゾール樹脂の製造に用いられるフェノール類としては、最も一般的には、フェノール及びクレゾールが挙げられる。しかし、他のフェノール類も使用することが出来、例えば該フェノール類としては

フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、2,4-キシレノール、2,6-キシレノール、5,4-キシレノール、3,5-キシレノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-アミノフェノール、ビスフェノールA、レゾルシノール及びこれらフェ

ノール類の混合物等が挙げられる。

このフェノール類と重縮合するため用いるアルデヒド類としては、ホルムアルデヒドが最も一般的である。しかし、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、フルフラール並びにグルタルアルデヒド、アジポアルデヒド及びグリオキサール等のモノアルデヒド及びジアルデヒドも使用し得る。

レゾール樹脂合成反応に用いる塩基性触媒としては、カセリアルカリ、炭酸アルカリ、水酸化バリウム、水酸化カルシウム、アンモニア、第4級アンモニウム化合物、アミン類等の公知のものを使用すればよく、カセイソーダあるいはアンモニアが最も一般的に用いられる。

液状フェノール樹脂の使用量は粒状ないし粉状物質の量に対して固形分量で0.2〜1.40重量部、液体フェノール中の固形分量と粉体重量の合計重量が総仕込体積に対し、30〜70W/V%であると好適な結果が得られる。

液状フェノール量が少な過ぎると混練作業性が

悪く、多孔体の強度が低下し、逆に液状フェノール量が多過ぎると硬化時の反応熱が移動しにくく中央部に熱がこもり、均一な気孔が出来にくく、連続気孔性が低下する傾向にある。

本発明で定義する粒状乃至粉末状物質の中には液状フェノール樹脂と混合でき、且つ液状フェノール樹脂硬化触媒と化学的に反応せず、硬化後多孔体内に残留するものが好適であり、具体的には珪化珪素、炭化珪素、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化セリウム、アスベスト、チタン酸カリ、磷酸カルシウム、フェライト等の無機粉体、繊維長が5μ以下のガラス繊維、炭素繊維、炭化珪素繊維等の無機繊維、エポキシ樹脂粉体、フェノール樹脂粉体等の有機粉体、繊維長が5μ以下のビニロン短繊維、ナイロン短繊維、ポリエステル短繊維、アクリル短繊維、綿リントー、パルプ等の有機繊維が挙げられる。そして繊維状のものより粒状あるいは粉末状の方が、混練作業性が良好であり、しかも均一な気孔を与える点で好まし

く、就中反応性を有する粒状乃至粉末状フェノール樹脂が好適である。

上記反応性を有する粒状ないし粉末状フェノール樹脂とは、フェノール類とホルムアルデヒドとの縮合物からなる粒状ないし粉末状樹脂であって、該樹脂の $\text{KBr}$ 錠剤法による赤外線吸収スペクトルにおいて

$1600\text{cm}^{-1}$  (ベンゼン核に帰属する吸収ピーク) の吸収強度を  $D_{1600}$ 、 $990$  ないし  $1015\text{cm}^{-1}$  (メチロール基に帰属する吸収ピーク) の範囲の最も大きな吸収強度を  $D_{990} \sim 1015$ 、 $890\text{cm}^{-1}$  (ベンゼン核の孤立の水素原子の吸収ピーク) の吸収強度を  $D_{890}$  で表わした場合に、

$$D_{990} \sim 1015 / D_{1600} = 0.2 \sim 2.0、$$

$$D_{890} / D_{1600} = 0.07 \sim 1.0$$

である粒状ないし粉末状フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂であり、好ましくは

$$D_{990} \sim 1015 / D_{1600} = 0.5 \sim 2.0$$

$$D_{890} / D_{1600} = 0.1 \sim 0.9$$

特に好ましくは

さらに、該樹脂が赤外線吸収スペクトルにおいて  $D_{890} / D_{1600} = 0.09 \sim 1.0$ 、より好適な樹脂が  $D_{890} / D_{1600} = 0.1 \sim 0.9$ 、就中  $0.12 \sim 0.8$  という特性を示すという事実は、該樹脂はその反応に参与したフェノール分子の反応部位(オルト及びパラ位)が可成りメチレン結合又はメチロール基によって適度に対鎖されている事実を示す。

従来公知のレゾール樹脂の硬化物は一般に、 $D_{990} \sim 1015 / D_{1600}$  および  $D_{890} / D_{1600}$  の双方はどちらか一方が本発明に用いる反応性を有する粒状ないし粉末状フェノール樹脂の上記特性値の下限よりも低く、またノボラック樹脂のヘキサミンによる硬化物もまた  $D_{890} / D_{1600}$  の特性値が該樹脂の  $0.09$  という下限よりも一般的に低い値となる。この様に本発明に用いる反応性を有する粒状ないし粉末状フェノール樹脂は、従来公知のレゾール樹脂の硬化製品又はノボラック樹脂の硬化製品を粉砕したもの、或は従来公知の硬化ノボラック樹脂繊維を粉砕した

$$D_{990} \sim 1015 / D_{1600} = 0.4 \sim 5.0$$

$$D_{890} / D_{1600} = 0.12 \sim 0.8$$

である粒状ないし粉末状フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂である。

赤外線吸収スペクトルにおいて、 $D_{1600}$  のピークがベンゼン核に帰属する吸収を示し、 $D_{990} \sim 1015$  のピークがメチロール基に帰属する吸収を示し、さらに  $D_{890}$  のピークがベンゼン核の孤立の水素原子に帰属する吸収を示すことはフェノール・ホルムアルデヒド樹脂に関して既に広く知られている。

本発明に用いる反応性を有する粒状ないし粉末状フェノール樹脂が  $D_{990} \sim 1015 / D_{1600} = 0.2 \sim 2.0$  という特性値を示すことは、該樹脂が少くとも或る程度の量のメチロール基を含有し、そのメチロール基含量は可成り大巾に調節し得ることを示している。特に  $D_{990} \sim 1015 = 0.5 \sim 2.0$ 、就中  $0.4 \sim 5.0$  という本発明に用いる好適な該樹脂は適度の量のメチロール基を含有し且つより安定である。

ものとは全く異なっており、特開昭57-177011に述べられた製造法に従って製造される球状一次粒子およびその二次凝集物よりなるフェノール樹脂である。この反応性を有する粒状ないし粉末状フェノール樹脂はその形状が球形に近い粒子であることから、公知のフェノール樹脂硬化物を粉砕して得られた粉末に比べて液状フェノール樹脂との混合性が良好であり、該樹脂を用いることによりはじめて多量のフェノール樹脂粉末を均一に混合した連続気孔を有する合成樹脂多孔体を得ることが可能である。

連続気孔を賦与するための気孔形成材としては、水に分散しやすく且つ硬化触媒によって水に可溶化するものあるいは水可溶性で、最終の水洗工程で容易に洗淨除去できるものが適用され、具体的には例えば澱粉、澱粉変性体、セルロース変性体、界面活性剤、水溶性高分子物等が挙げられる。

澱粉セルロース繊維等水に分散型の気孔形成材はそのものが存在していた部位が気孔となるた

め気孔形成材の粒度を極々微化することにより気孔径を適宜制御し得る。これら気孔形成材の使用量は0.5～5.0 W/V%程度が好ましい。少な過ぎると気孔が独立気泡びみになり、反応後気孔形成材を水洗除去するのが困難であり、一方多すぎると混練が容易でなくなる。

また界面活性剤、ポリエチレングリコール等の水溶性高分子物は微細な気孔を均一に形成させるのに好適であり澱粉等では不可能な超微細気孔(平均気孔径0.1～1.0 μ)を形成することが出来る。界面活性剤の使用量は顔顔により一概には云えないが、0.1～0.5 W/V%程度であり、また水溶性高分子の使用量は0.5～5 W/V%程度である。

上記の液状フェノール樹脂、粒状乃至粉状の<sup>粉体状物</sup>気孔形成材を用いて微細連続気孔を有するフェノール樹脂多孔体を得るにはまず所定量の液状フェノール樹脂に粒状ないし<sup>粉体状物</sup>粉状物を配合し十分に均一に混練し、該混練物に気孔形成材の水系分散液又は水溶液を配合し均一に混

合する。混合後、液状フェノール樹脂と硬化触媒とを含有する水溶液を配合し均一に混合した後、所定の形状の型枠に注入し、加熱反応せしめる。硬化触媒は通常使用される硫酸、塩酸等の鉱酸、苛性酸、酢酸、磷酸、乳酸、クエン酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸から適宜選定して使用すればよい。硬化触媒の添加量はその型枠によって大巾に異なるため一概には云えないが、多すぎると硬化反応が発熱反応であるため、過熱びみになり、水蒸気による泡が発生し、粗大な気孔が生じるし、少な過ぎると硬化に時間がかかる。何れにしても適用する液状フェノール樹脂の種類と配合量に応じて適宜決定すればよい。硬化反応せしめるに際し加熱手段としては湯浴、熱風、蒸気、通電加熱、高周波加熱等何々のものが適宜選択すればよい。

反応終了後、成型物を型枠より取出し水洗等により硬化触媒を洗い流し、脱水して乾燥する。乾燥したフェノール系樹脂多孔体はそのまま使用しても棄つかえないが、さらに150～140℃

で加熱してキャブリングし強度を向上せしめるのが好ましい。

以上の方法によつて得られたフェノール系樹脂多孔体は微細かつ均一な網状の連続気孔を有しておりしかも30～70%の低気孔率のものであるため剛性且つ高強度であり、耐酸化性、耐腐蝕性に優れている。

本発明に係るフェノール系樹脂多孔体はこの様な特性を活かし気体、液体中の粉塵等の不純物を分離するための各種フィルター、触媒担体、化学吸着剤、防音材、断熱材、軽骨格造材、電気絶縁材料、磁石等の研磨材としての用途に好適である。

さらにこの微細連続気孔を有するフェノール多孔体を炭素を遮断した非酸化性雰囲気下で少なくとも600℃以上で加熱し炭化焼成することにより炭素を骨格とした多孔体を得ることが出来る。

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

#### 実施例 1

水溶性レゾール樹脂(住友ブレイズ製、PR761A)(固形分重量60%)6gに第1表に記載の各種粉体1.8gを各別に配合しブレンダーを用いて均一分散し、その各々に200gの馬鈴薯澱粉を1gの水に分散して蒸煮したもの配合し均一に混練した。引き続き100gの苛性炭を1gの水に溶解したものを各別に投入し水を加えて全量を10gとし、反応液を調製した。各種粉体ごとに個々に調製した上記反応液を底面が90°角の四角いポリプロピレン製反応容器に注入し、70℃の湯浴中で20時間反応せしめた後型から取り出し、更に80℃で48時間乾燥した。この様にして得られた各種のフェノール系樹脂多孔体の物性を第1表に示す。

以て白

第 1 表

№	粒状乃至粉末状物質の種類	気孔率 (%)	平均気孔径 (μm)	曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
1	炭化珪素	52	27	57	72
2	炭化珪素	55	26	52	76
3	アスベスト	53	22	56	77
4	ガラス繊維 (2mm)	64	35	65	80
5	炭素繊維 (2mm)	58	32	66	84
6	フェノール樹脂粉体	62	33	54	77
7	ビニロン短繊維 (2mm)	67	36	67	84
8	ナイロン短繊維 (2mm)	65	32	68	86
9	アクリル短繊維 (2mm)	66	36	68	87
10	パルプ粉	65	34	51	74

上表中繊維はすべて2mm長さのもの、粉体は200メッシュ通過したものを使用した。

上表中第1～10に記載のフェノール系樹脂多

孔体は見掛け比重が0.7～0.8と軽く、断熱材として好適なものである。そして第1～4に記載のものは上記性質に加えて研磨材としての切削性を有し、砥石として使用しうる特性をも有する。

## 実施例 2

実施例1で使用した水溶性レゾール樹脂6gにフェノール樹脂粉体(編紡粉製商品名ペルパール8 ~~200メッシュ~~ 通過品)1.8gを混合し、次いで第2表に記載した各種気孔形成剤を各別に投入し反応液を調製した。

上記各種気孔形成剤は第2表に記載の量を水に分散あるいは溶解して1gとしたものを使用した。なお炭粉については蒸着して使用した。硬化触媒として次々上記各反応液に硬化触媒としてパラトルエンスルホン酸200gを500mlの水に溶解したものを配合し不足分は水を加えて全量を10gとし、実施例1と同様の条件で反応せしめた。

この様にして得られた各種のフェノール系多孔

体の物性測定結果を第2表に示す。

第 2 表

№	気孔形成剤の種類	使用量 g/10g	気孔率 (%)	平均気孔径 (μm)	曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
1	馬鈴薯粉	50	65	48	72	104
2	"	50	48	75	63	91
3	"	200	45	100	54	77
4	"	500	43	100	48	57
5	"	700	39	100	39	43
6	小炭粉	200	27	100	48	60
7	炭粉	200	12	100	45	84
8	ポリビニルアルコール (重合度500)	50	24	40	93	122
9	"	50	20	86	85	109
10	"	200	16	100	79	101
11	"	500	15	100	76	97
12	"	700	12	100	70	90
13	DMO	200	18	100	47	61
14	エマルゲン 810 (花王アス社製)	5	12	47	78	97
15	"	10	7	92	69	84
16	"	50	4	100	66	82
17	"	50	2	100	60	75
18	"	70	1	100	57	70

なお、連続気孔率は多孔体をベックマン式空気比重計により体積 $V_1$ を測定し、次式により算出した。

$$\text{連続気孔率(\%)} = \{(V_0 - V_1) / (V_0 - V_2)\} \times 100$$

$V_0$ : 多孔体の見掛け体積

$V_2$ : 粉砕した多孔体の体積

第2表をみてわかるように、気孔形成剤が少ない場合(第1, 8, 14)は孤立気泡が多く存在し、通気性が低下する。また反応後の脱模に長時間を要する。そして気孔形成剤が増えるにつれて気孔率が細くなり、連続気孔率が向上し、強度が低下する傾向がみとめられる。第5, 第12の如く馬鈴薯粉が多いものは混練作業が難しく強度も低下する。気孔形成剤としてポリビニルアルコールを使用した場合、(第8～12)レゾール樹脂中に含まれるホルムアルデヒドと硬化触媒の酸でポリビニルアルコールがホルマー化され、不溶化し、反応後多孔体中に残るため強度がよくなる。

## 実施例 3

実施例1で使用した水溶性レゾール樹脂と  
300メッシュを通過した炭化硅器粉体を第3  
表に示す固形分重量比率で混合し、小波ランプ  
300gを1ℓの水に分散したものを入  
れた。均一に混練したのち炭塩酸50.0mlを投入  
し不足分は水を加えて全量を10ℓとして、実  
施例1と同様に反応せしめ各種のフェノール系  
樹脂多孔体を得た。  
物性測定結果を第3表に示す。

以下空白

第3表

	液体フェノール樹脂 粉体	固形分 分比 (W/V%)	気孔率 (%)	平均気孔径 ( $\mu$ m)	泡盛気孔率 (%)	曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
1	0.1/1.0	50	73	7	100	17	23
2	0.2/1.0	"	69	11	100	38	41
3	0.4/1.0	"	67	16	100	42	55
4	0.7/1.0	"	65	20	100	46	60
5	1.0/1.0	"	62	24	100	49	68
6	2.0/1.0	"	62	26	100	50	75
7	4.0/1.0	"	61	32	100	52	79
8	7.0/1.0	"	59	36	100	56	81
9	10.0/1.0	"	58	37	100	65	88
10	12.0/1.0	"	57	37	98	72	96
11	14.0/1.0	"	57	39	75	80	104
12	16.0/1.0	"	55	40	42	91	134
13	2.0/1.0	20	65	40	100	15	25
14	2.0/1.0	30	70	36	100	36	39
15	2.0/1.0	40	68	51	100	45	60
16	2.0/1.0	60	57	24	100	68	90
17	2.0/1.0	80	28	21	68	125	139

※ 固形分分比とは仕込中の液体フェノール樹脂  
固形分と粉体の重量(MW)の合計を仕込液  
量(ℓ)で除し100を乗じたものである。

出願人 昭和株式会社